

(18) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出版公開番号

特開2001-284050

(P2001-284050A)

(45) 公開日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別符号	F I	ナコード (参考)
H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/08	6 1 0 6 1 5 6 2 0 6 2 5	H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/08	B 3 K 0 0 7
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-53976(P2000-53976)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年3月30日 (2000.3.30)	(72) 発明者	福岡 賢一 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(73) 発明者	藤川 地潤 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(74) 代理人	100081785 弁理士 東平 正憲 Fターム (参考) 38007 AB03 AB04 AB11 AB14 CA01 CB01 DA01 DB03 EB09

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機発光媒体

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率の発光が得られる有機E L素子及びこのE L素子に好適に用いられる有機発光媒体を提供する。

【解決手段】 一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記有機発光媒体層が (A) 少なくとも一種の電子輸送性化合物と、(B) 特定構造のアントラセン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子である。

ニレン、ルビセン、ベンゾアントラセン又はジベンゾアントラセンの一個の残基、及び一般式 (I I - x)



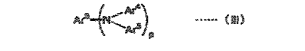
(式中、B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>は、いずれも置換若しくは無置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントリル基を示す。) で表される基を示す。】で表されるアントラセン誘導体である請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 (A) 成分の電子輸送性化合物が置素含有配位子からなる金属錯体、置素含有ヘテロ環化合物又はS I含有環化合物である請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

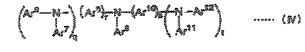
【請求項5】 有機発光媒体層が、(A) 成分、(B) 成分と、質量比1 : 9.9〜9.9 : 1の割合で含む請求項1〜4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 有機発光媒体層が、さらに(C) 成分として、発光性化合物を含む請求項1〜5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 (C) 成分の発光性化合物が、下記の一一般式 (I I I)



(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数6〜40の置換若しくは無置換の一個の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つは置換若しくは無置換のナフチル基を含む。pは1〜4の整数を示す。) で表されるアミン含有スチリル誘導体、一般式 (I V)



(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>は、それぞれ独立に炭素数6〜40の置換若しくは無置換の一個の芳香族基を示し、A<sup>1</sup>及びA<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数6〜40の置換若しくは無置換の二個の芳香族基を示し、A<sup>1</sup>〜A<sup>5</sup>の少なくとも一つは置換若しくは無置換のナフチル基又は置換若しくは無置換のナフチル基を含む。q及びrは、それぞれ0〜2の整数、s及びtは、それぞれ1〜2の整数を示す。) で表されるアミン含有スチリル誘導体、及び結合多環芳香族化合物の中から選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 有機発光媒体層が、(A) 成分と(B) 成分

分の合計と(C) 成分を、質量比100 : 1〜1 : 10の割合で含む請求項6又は7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲンナイトリド、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置する請求項1〜8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 一対の電極の少なくとも一方の表面に、還元性ドーパントと有機物の混合領域又は酸化性ドーパントと有機物の混合領域を配置することを特徴とする請求項1〜9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 有機発光媒体層の厚さが、10〜400nmである請求項1〜10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 (A) 電子輸送性化合物と、(B) 請求項1における一般式 (I) 及び一般式 (I I) で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機発光媒体。

【請求項13】 (A) 電子輸送性化合物、(B) 請求項1における一般式 (I) 及び一般式 (I I) で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物及び(C) 発光性化合物を含むことを特徴とする有機発光媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス (以下、「E L」と略記する。) 素子及び有機発光媒体に関し、さらに詳しくは、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率の発光が得られる有機E L素子、及び上記有機E L素子に好適に用いられる有機発光媒体に関するものである。

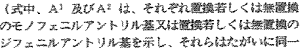
【0002】 【従来の技術】 電界発光を利用したE L素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が見込まれている。

【0003】 このE L素子には、発光材料に無機化合物を用いた無機E L素子と有機化合物を用いた有機E L素子とがあり、このうち、特に有機E L素子は、印加電圧を大幅に低くする上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子としての実用化研究が積極的になされている。

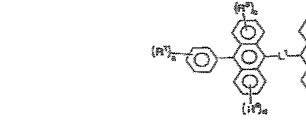
【0004】 この有機E L素子の構造については、隔壁／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入物送層や電子注入層を追加したもの、例えば隔壁／正孔注入物送層／有機発光層／陰極、隔壁／正孔注入物送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のもの

【特許請求の範囲】

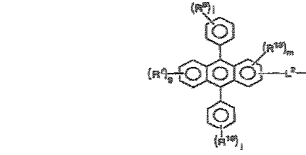
【請求項1】 一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記有機発光媒体層が (A) 少なくとも一種の電子輸送性化合物と、(B) 一般式 (I)



(式中、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Lは単結合又は二個の連結基を示す。) で表されるアントラセン誘導体、及び一般式 (I I)



(式中、R<sup>1</sup>〜R<sup>4</sup>は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換若しくは無置換のアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換若しくは無置換の複素環基を示し、a及びbは、それぞれ0〜5の整数、c、d、e及びfは、それぞれ0〜4の整数を示し、それらが2以上の場合、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士又はR<sup>1</sup>同士は、それぞれにおいて、同一



(式中、R<sup>1</sup>〜R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換若しくは無置換のアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換若しくは無置換の複素環基を示し、g及びhは、それぞれ0〜4の整数、i、j、k及びlは、それぞれ0〜5の整数、m及びnは、それぞれ0〜3の整数を示し、それらが2以上の場合、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士R<sup>4</sup>同士、R<sup>1</sup>同士又はR<sup>2</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、またR<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士R<sup>4</sup>同士、R<sup>1</sup>同士又はR<sup>2</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、Lは単結合、-O-、-S-、-N(R)- (Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基である) 又はアリーレン基を示す。) で表されるアントラセン誘導体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 (B) 成分の一般式 (I I) で表されるアントラセン誘導体が、一般式 (I I - a)



(式中、A<sup>n</sup>は置換若しくは無置換の二個のアントラセン残基を示し、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、かつ、いずれも置換若しくは無置換のフルオランテン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロンテン、クリセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、N-アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェ

A<sup>3</sup> - A<sup>n</sup> - A<sup>4</sup> (I I)

(式中、A<sup>n</sup>は置換若しくは無置換の二個のアントラセン残基を示し、A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、それぞれ置換若しくは無置換の炭素数10以上の一個の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数12以上の非縮合環系アリール基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。) で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

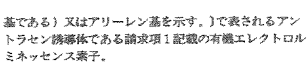
【請求項2】 (B) 成分の一般式 (I) で表されるアントラセン誘導体が、一般式 (I - a)



(式中、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Lは単結合、-O-、-S-、-N(R)- (Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基である) 又はアリーレン基を示す。) で表されるアントラセン誘導体、又は一般式 (I - b)

【化2】

【請求項3】 (B) 成分の一般式 (I I) で表されるアントラセン誘導体が、一般式 (I I - a)



(式中、A<sup>n</sup>は置換若しくは無置換の二個のアントラセン残基を示し、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、かつ、いずれも置換若しくは無置換のフルオランテン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロンテン、クリセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、N-アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェ

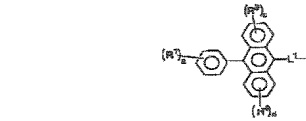
が知られている。

【0005】 このような有機E L素子の実用化に当たっては、屋外や、車路線などにおける高温環境下での信頼安定性及び保存安定性などが求められている。屋外や、車路線用機器へ有機E L素子を使用する場合には、一般に75℃高温保存安定性が要求される。しかしながら、従来の有機E L素子を75℃程度の高温下に保存すると発光色が変化し、発光効率が低下するという問題が生じ、有機E L素子の用途が制限されるのを免れない。

【0006】 このため、特に耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率の青色発光素子を得るべく、種々検討が行われてきたが、充分に満足しうるものは得られていないのが実情である。

【0007】 例えば、単一のモノアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている (特開平11-3782号公報)。しかしながら、この技術においては、例えば電圧密度1.65mA/cm<sup>2</sup>において、1.650cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られるとあるが、効率は1cd/A程度であって極めて低く、実用的ではない。また、単一のビスアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている (特開平8-1260号公報)。しかしながら、この技術においても、効率は1〜3cd/A程度で低く、実用化のための改良が求められていた。一方、有機発光材料として、ジスチリル化合物を用い、これにスチリルアミンなどを添加したものをを用いた長寿命の有機E L素子が提案されている (国際公開94-6157号)。しかしながら、この素子は、半導寿命が1000時間程度であり、さらなる改良が求められていた。

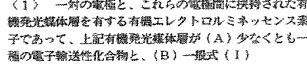
【0008】 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような状況下で、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率の発光が得られる有機E L素子及びこのE L素子に好適に用いられる有機発光媒体を提供することを目的とするもの



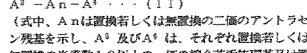
【0011】 (式中、R<sup>1</sup>〜R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換若しくは無置換のアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換若しくは無置換の複素環基を示し、a及びbは、それぞれ0〜5の整数、c、d、e及びfは、それぞれ0〜4の整数を示し、それらが2以上の場合、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士又はR<sup>4</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、またR<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士又はR<sup>1</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、Lは単結合、-O-、-S-、-N(R)- (Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基である) 又はアリーレン基を示す。) で表されるアントラセン誘導体、又は一般式 (I - b)

【0009】 【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、有機発光媒体が、電子輸送性化合物と、特定のアントラセン誘導体とを組み合わせたものであって、この有機発光媒体を含む層を一対の電極間に挟持させてなる有機E L素子は、高耐熱性、長寿命及び高効率であり、かつ青色発光が得られることを見出した。本発明は、かかる見込に基づいて完成したものである。すなわち、本発明の要旨は、以下の通りである。

(1) 一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記有機発光媒体層が (A) 少なくとも一種の電子輸送性化合物と、(B) 一般式 (I)

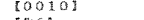


(式中、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Lは単結合又は二個の連結基を示す。) で表されるアントラセン誘導体、及び一般式 (I I)



(式中、A<sup>n</sup>は置換若しくは無置換の二個のアントラセン残基を示し、A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、それぞれ置換若しくは無置換の炭素数10以上の一個の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数12以上の非縮合環系アリール基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。) で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

<2> (B) 成分の一般式 (I) で表されるアントラセン誘導体が、一般式 (I - a)



【化6】

れにおいて、同一でも異なってもよく、またR<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士又はR<sup>1</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、Lは単結合、-O-、-S-、-N(R)- (Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基である) 又はアリーレン基を示す。) で表されるアントラセン誘導体、又は一般式 (I - b)

【0012】



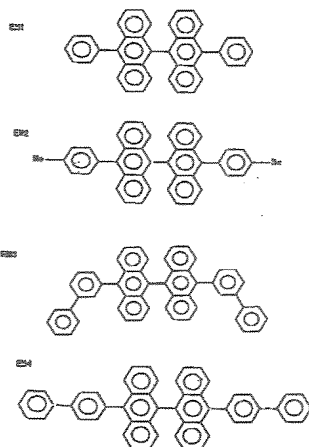
ノ基としては炭素数 5～16 のアリール基で置換されたアミノ基が、微素環式基としてはトリアゾール基、オキサジナゾール基、キノキサリン基、フラニル基やチエニル基などが好ましく挙げられる。

【0037】また、 $L^1$  及び  $L^2$  の内の  $N(R)$  における  $R$  で示されるアルキル基としては炭素数 1～6 のものが、アリール基としては炭素数 5～18 のものが好ましい。

【0038】一方、前記一般式 (I) で表されるアントラセン誘導体としては、例えば一般式 (I-a)  $A r^1 - A n - A r^2$ 、... (I-a)

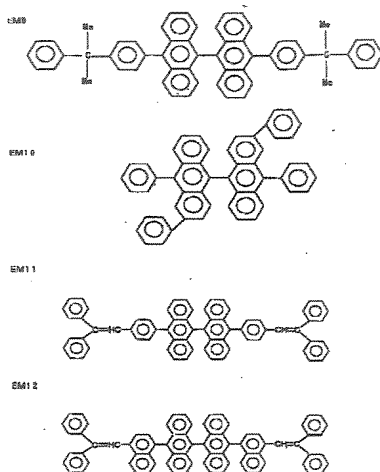
【式中、 $A n$ は置換若しくは無置換の二個のアントラセン残基を示し、 $A r^1$  及び  $A r^2$  は、それぞれ独立に、かつ、いずれも置換若しくは無置換のフルオランテン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、 $N$ -アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェニレン、ルピセン、ベンゾアントラセン又はジベンゾアントラセンの一種の残基、及び一般式 (I-x)

【0039】



【0044】

【化16】



【0046】前記一般式 (I-b) で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。

【0047】

【化18】

【化14】



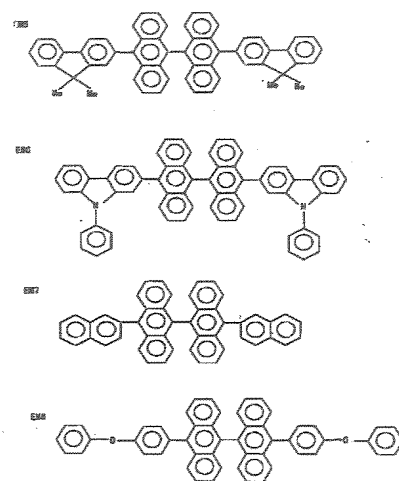
【0040】(式中、 $B^1$ 、 $B^2$ は、いずれも置換若しくは無置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントリル基を示す。) で表されるアントラセン誘導体を好ましく挙げることができる。

【0041】上記一般式 (I-a) における  $A n$ 、 $A r^1$  及び  $A r^2$  が置換基を有する場合、その置換基としては、一般式 (I) 及び (I') において説明した置換基と同じものを挙げることができる。

【0042】本発明においては、この (B) 成分のアントラセン誘導体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。前記一般式 (I-a) で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。なお、式中の  $M$  はメチル基を表す。以下同じ。

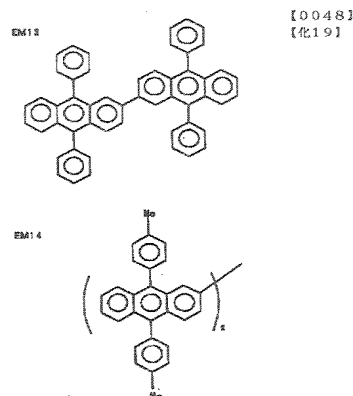
【0043】

【化15】

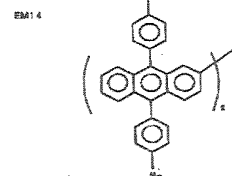


【0045】

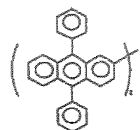
【化17】



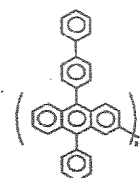
【0048】  
【化19】



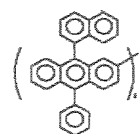
EM15



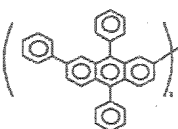
EM16



EM17



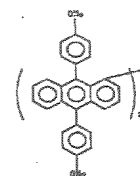
EM18



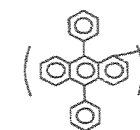
【0049】

【化20】

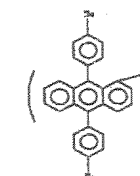
EM19



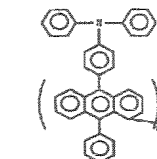
EM20



EM21



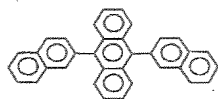
EM22



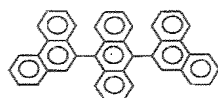
【0050】 前記一般式(11-a)で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。

【0051】  
【化21】

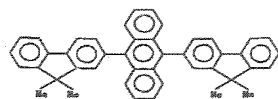
EM23



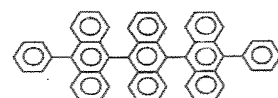
EM24



EM25



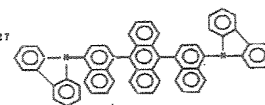
EM26



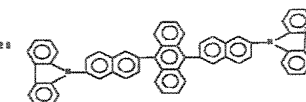
【0052】

【化22】

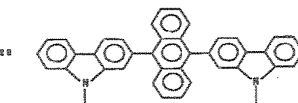
EM27



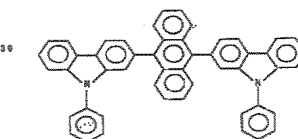
EM28



EM29

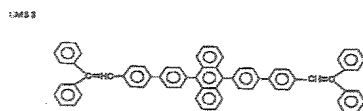
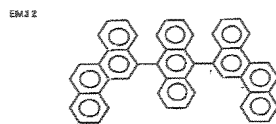
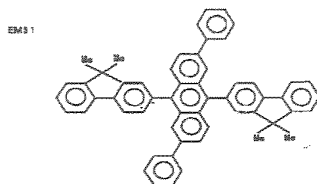


EM30



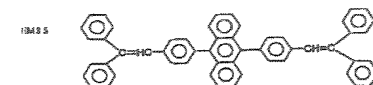
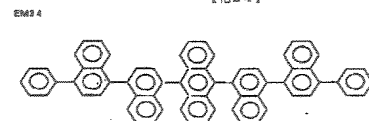
【0053】

【化23】



【0054】

【化24】



【0055】本発明において、有機発光媒体層における前記(A)成分、(B)成分とともに、必要に応じて用いられる(C)成分の蛍光性化合物としては、(C-1)アミン含有スチリル誘導体、及び(C-2)縮合多環芳香族系化合物が好ましい。まず、(C-1)の成分とし

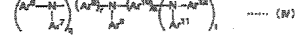
ては、例えば、一般式(III)  
【0056】  
【化25】



【0057】(式中、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>7</sup>、Ar<sup>8</sup>及びAr<sup>11</sup>は、それぞれ独立に炭素数6〜40の置換若しくは無置換の一個の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つは置換若しくは無置換のスチリル基を含み、pは1〜4の整数を示す。)で表されるアミン含有スチリル誘導体、あるいは一般式(IV)

【0058】

【化26】



【0059】(式中、Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>、Ar<sup>10</sup>、Ar<sup>11</sup>及びAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に炭素数6〜40の置換若しくは無置換の一個の芳香族基を示し、Ar<sup>8</sup>及びAr<sup>11</sup>は、それぞれ独立に炭素数6〜40の置換若しくは無置換の二個の芳香族基を示し、Ar<sup>9</sup>〜Ar<sup>12</sup>の少なくとも一つは置換若しくは無置換のスチリル基又は置換若しくは無置換のスチレン基を含み、q及びsは、それぞれ0〜2の整数、r及びtは、それぞれ1〜2の整数を示す。)で表されるアミン含有スチリル誘導体を挙げることができる。

【0060】上記一般式(III)及び(IV)において、A

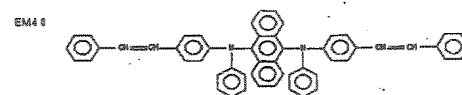
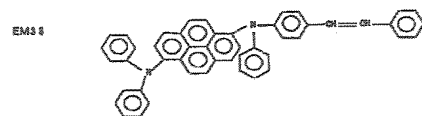
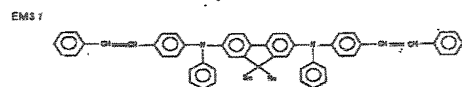
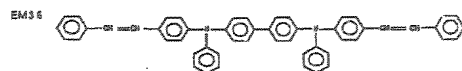
r<sup>9</sup>、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>7</sup>、Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>11</sup>及びAr<sup>12</sup>で示される炭素数6〜40の一個の芳香族基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、フラニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0061】また、一般式(IV)において、Ar<sup>8</sup>及びAr<sup>10</sup>で示される炭素数6〜40の二個の芳香族基の例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ピレニレン基、コロニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フラニレン基、チエニレン基、フルオレニレン基などが挙げられる。

【0062】さらに、上記炭素数6〜40の一個又は二個の芳香族基の別の例としては、スチルベン、ジスチリルアリール、トリスチリルアリール、テトラスチリルアリール、あるいは二個の芳香族基が置換基を有する場合、その置換基としては、一般式(I)及び(II)において説明した置換基と同じものを挙げることができる。前記一般式(III)で表されるアミン含有スチリル誘導体の具体例を以下に示す。

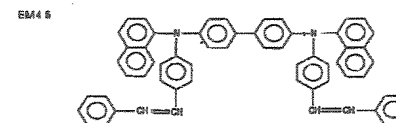
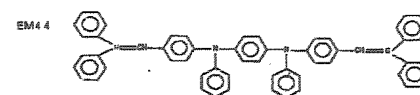
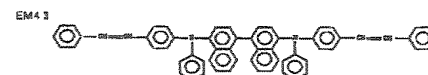
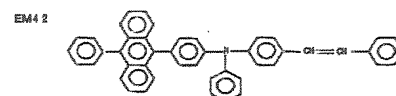
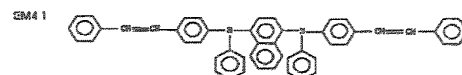
【0063】

【化27】



【0064】

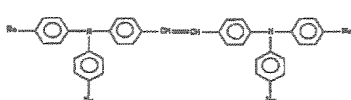
【化28】



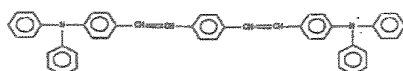
【0065】

【化29】

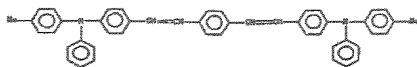
EM46



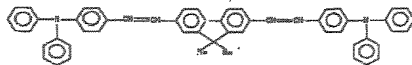
EM47



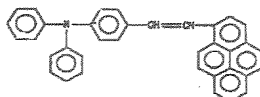
EM48



EM49



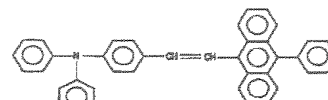
EM50



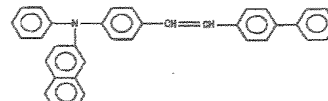
【0066】

【化30】

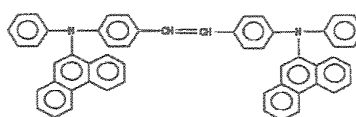
EM51



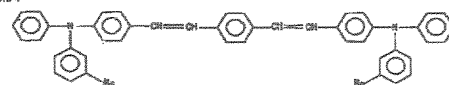
EM52



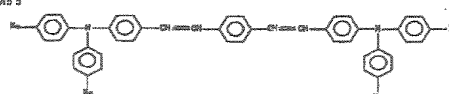
EM53



EM54



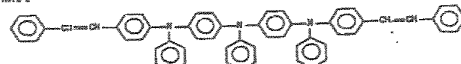
EM55



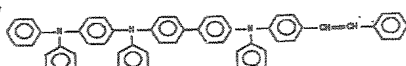
【0067】前記一般式(IV)で表されるアミン含有スチリル誘導体の具体例を以下に示す。

【0068】  
【化31】

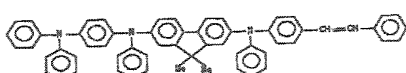
EM56



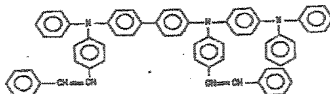
EM57



EM58



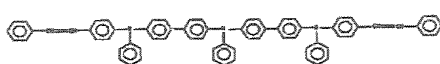
EM59



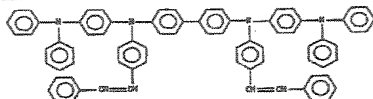
【0069】

【化32】

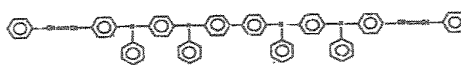
EM60



EM61



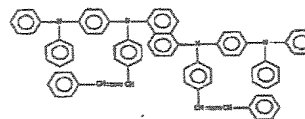
EM62



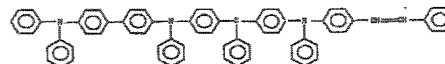
【0070】

【化33】

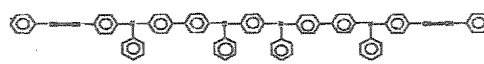
EM63



EM64



EM65



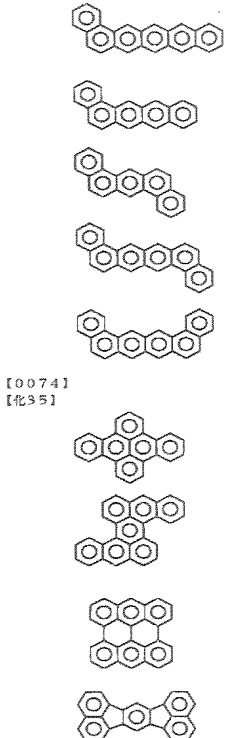
【0071】次に、(C-2)成分の縮合多環芳香族系化合物としては、縮合多環芳香族炭化水素と、それをアミノ置換した誘導体であるアミノ置換縮合多環芳香族炭化水素を代表例として挙げることができる。前者の縮合多環芳香族炭化水素としては、例えば、下記一般式で表される化合物を用いることができる。

【0072】 $(Ar^{12})_m-U$  (V)  
式(V)中、 $Ar^{12}$ は、置換若しくは無置換の芳香族化合物の一個の残基を示す。この芳香族化合物の残基には、芳香族炭化水素の残基と共に、芳香族複素環の残基も含まれる。前者の芳香族炭化水素の残基としては、総炭素数6〜30の単環又は多環の芳香族炭化水素の残基が好ましく、置換基を有してもよい。多環の場合の環は、縮合環でも非縮合環でもよい。また、置換基を有する場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、複素環基などが挙げられる。 $Ar^{12}$ が芳香族炭化水素の残基である場合の具体例としては、例えば、フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、アリールフェニル基、アリールオキシフェニル基、アルケニルフェニル基、アミノフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、ペリレンル基、さらには、アリールアルキル基などが挙げられる。上記、アルキルフェニル基のアルキル基は、分岐を有して良く、炭素数1〜10のものが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基などが挙げられる。また、これらアルキル基の置換位置は、o位、m位、p位のいずれであってもよい。ア

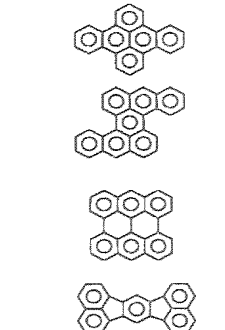
ルキルフェニル基の代表例としては、(o, m, p)-トリル基、4-n-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基が挙げられる。また、上記アリールフェニル基としては、アリール基がフェニル基であるものが好ましく、このフェニル基は、アルキル基などで置換されているものが好ましい。この場合のアルキル基は、アルキルフェニル基のところでも例示したものと同一である。さらにアリール部分は、フェニル基などのアリール基が置換したフェニル基であってもよい。このようなアリールフェニル基の代表例としては、(o, m, p)-トリフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-トリフェニル基、テラフェニル基などが挙げられる。また、前記アルケニルフェニル基としては、アルケニル部分の総炭素数が2〜20のものが好ましく、特にアルケニル基としてはジアリールアルケニル基が好ましく、例えば、ジフェニルビニル基、ジトリルビニル基、ジフェニルビニル基などが挙げられる。このようなアルケニルフェニル基の代表例としては、トリフェニルビニルフェニル基などが挙げられる。また、上記アミノフェニル基としては、アミノ部分がジアリールアミノ基であるものが好ましく、アリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、フェニルトリルアミノ基などが挙げられる。このようなアミノフェニル基の代表例としては、ジフェニルアミノフェニル基、フェニルトリルアミノフェニル基などが挙げられる。また、上記ナフチル基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。また、さらに上記アリールアルキル基としては、総炭素数8〜20のものが好ましく、例えば、フェニルエチル基、トリルエチ

ニル基、ビフェニルエチニル基、ナフチルエチニル基、ジフェニルミノフェニルエチニル基、N-フェニルトリルアミノフェニルエチニル基、フェニルプロピル基などが挙げられる。一方、A<sup>13</sup>が、後者の芳香族複素環の残基である場合は、ヘテロ原子としてO、N、Sを含む5員環又は6員環が好ましい。具体的には例えば、チエニル基、フリル基、ビローリル基、ビジル基などが挙げられる。この芳香族複素環の残基は置換基を有してもよく、置換基を有する場合の置換基の具体例は、前記芳香族炭化水素の残基の場合の置換基と同じ物を挙げることができる。また、上記、式(V)で表される多環芳香族炭化水素中に存在する、全ての残基A<sup>13</sup>に含まれる芳香族炭化水素又は芳香族複素環の環数については、2以上存在すれば他の制限はないが、発光媒体中の蛍光分子同士の会合を防ぐ点で6以上である場合がより好ましい。次いで、上式中Uは、環数4〜10、好ましくは4〜6の縮合多環芳香族炭化水素のm個の残基を示す。また、mは2〜8、好ましくは2〜6の整数である。縮合多環芳香族炭化水素は、縮合多環芳香族炭化水素の他、縮合多環芳香族複素環も含まれる。この縮合多環芳香族炭化水素の代表例としては、ナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ペンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、ジベンゾ[a, h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アントラントレンなどが挙げられる。また、縮合多環芳香族複素環の代表例としては、ナフト[2, 1-f]イソキノリン、 $\alpha$ -ナフタフェナントリジン、フェナントリオキナール、キノリノ[6, 5-f]キノリン、ベンゾ[b]チオファントレン、ベンゾ[g]チオファントレン、ベンゾ[i]チオファントレン、ベンゾ[b]チオファントラキノンなどが挙げられる。これらの中で、本発明においては、Uが縮合多環芳香族炭化水素の2〜8価、さらには2〜6価の残基が特に好ましい。このような式(V)中の縮合多環芳香族炭化水素基Uを構成する縮合多環芳香族炭化水素の具体例を以下に示す。

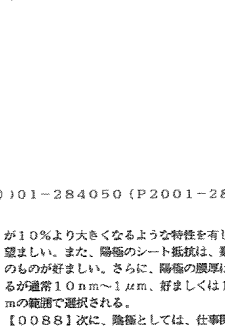
【0073】  
【化34】



【0074】  
【化35】



【0075】  
【化36】



ークが長波長であるからである。

【0083】さらに、好ましくは(C)成分の蛍光性化合物を加えるが、これにより、一層耐熱性及び発光効率が増上する。本発明の有機E<sup>1</sup>素子は、一対の電極の間に、前記の(A)成分と(B)成分及び必要に応じて加える(C)成分との組み合わせを含む有機発光媒体層(以下、発光媒体層と略記する)を挟持させてなるものであるが、該電極とこの発光媒体層の間に種々の中間層を介在させるのが好ましい。この中間層としては、例えば正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層などが挙げられる。これらは、有機、無機の種々の化合物が知られている。

【0084】このような有機E<sup>1</sup>素子の代表的な素子構成としては、

①陽極/発光媒体層/陰極  
②陽極/正孔注入層/発光媒体層/陰極  
③陽極/発光媒体層/電子注入層/陰極  
④陽極/正孔注入層/発光媒体層/電子注入層/陰極  
⑤陽極/有機半導体層/発光媒体層/陰極  
⑥陽極/有機半導体層/電子輸送層/発光媒体層/陰極  
⑦陽極/有機半導体層/発光媒体層/付着電極層/陰極  
⑧陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光媒体層/電子注入層/陰極

などを挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0085】この有機E<sup>1</sup>素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機E<sup>1</sup>素子を支持する基板であり、その透光性については、400〜700nmの可視領域の光の透過率が50%以上、好ましくは80%以上であるのが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

【0086】このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウ酸ガラス、シリカガラス、石英ガラス、石英などで形成された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルホン樹脂などが挙げられる。

【0087】次に、上記の陽極と陰極とは、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、Cu<sup>1</sup>、ITO(インジウムチンオキシド)、SnO<sub>2</sub>、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOなどの導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陰極は、上記発光層から発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率

が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下のものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料によっても通常10nm〜1μm、好ましくは10〜200nmの範囲で選択される。

【0088】次に、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物の電極物質とするものが好ましい。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化物/酸化物、Al<sup>1</sup>/Li<sup>1</sup>O、Al<sup>1</sup>/Li<sup>1</sup>O<sub>2</sub>、Al<sup>1</sup>/Li<sup>1</sup>F、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

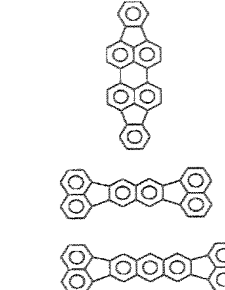
【0089】この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光媒体層からの発光を陽極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10nm〜1μm、好ましくは50〜200nmである。

【0090】本発明の有機E<sup>1</sup>素子においては、このように作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコグナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層(以下、これらを表面層ということがある。)を配置するのが好ましい。具体的には、発光媒体層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコグナイド(酸化物を含む)層を、また、発光媒体層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

【0091】上記カルコグナイドとしては、例えばSiO<sub>x</sub>(1≦x≦2)、AlO<sub>x</sub>(1≦x≦1.5)、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えばLiF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えばCs<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、MgO、SrO、BaO、CaOなどが好ましく挙げられる。

【0092】本発明の有機E<sup>1</sup>素子においては、前記(A)成分と(B)成分との使用割合によって、発光媒体層の電子輸送性及び正孔輸送性共に良好となり、前記した正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層などの中間層を省略することが可能となる。該表面層は、この場合においても設けることが可能であり、好ましい。

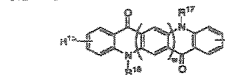
【0093】さらに、本発明の有機E<sup>1</sup>素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に発光媒体層と還元性ドープメントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドープメントの混合領域を配置するのが好ましい。このようにすると、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域より発光



【0076】続いて、(C-2)成分の縮合多環芳香族系化合物が、アミノ置換縮合多環芳香族化合物である場合は、例えば、下記で表される化合物が使用できる。

(Ar<sup>13</sup>)<sub>m</sub>-U-(Am)<sub>n</sub> .....(VI)  
式(VI)中、Ar<sup>13</sup>は、前記式(V)と同じ意味であり置換基も同様である。Amは、置換原子とこれに連結する少なくとも一つの炭素環を含む置換基よりなる一価の基であり、例えば、シアリールアミノ基、シアリールアミノ基、シアリールアミノ基、シアリールアミノ基などを挙げることができる。また、この式におけるUは、環数3〜10の縮合多環芳香族炭化水素の1〜12個の残基を表す。したがって、前記式(V)におけるUで挙げたと同様の縮合多環芳香族炭化水素とともにアントラセンなども加えた概念である。またmは0〜8の整数、nは1〜4の整数である。本発明の(C)成分として使用する蛍光性化合物としては、上記(C-1)、(C-2)の他に、下記の一環式

【0077】  
【化37】



【0078】(式中、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、置換されたアルキル基、アリール基、縮合アリールハロゲン化合物であり、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、置換されたアルキル基、アリール基、又は置換されたアリール基を示し、wは、0又は1〜3の整数である。)で表されるキナクリン化合物や、下記の一環式

媒体に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域より発光媒体に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドープメントとしては、各種ルイス酸やアクセタール化合物がある。好ましい還元性ドープメントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物がある。

【0094】本発明の有機E<sup>1</sup>素子においては、発光媒体層は、  
①注入機能：電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能  
②輸送機能：注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能  
③発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

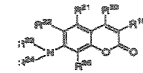
【0095】この発光媒体層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、ラジエーション・プロセッサ法(LB法)等の公知の方法を適用することができる。発光媒体層は、特に分子積層膜であることが好ましい。ここで分子積層膜とは、気相状態の材料化合物から注ぎ込まれ形成された薄膜や、溶液状態または溶媒状態の材料化合物から固相化され形成された膜のことである。通常の分子積層膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは異なる構造、高度構造の相違や、それに起因する機能的相違により区分することができる。

【0096】また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによって、発光媒体層を形成することができる。

【0097】本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光媒体層に、前記(A)成分(B)成分及び(C)成分以外の他の公知の有機発光媒体を含むように、また、本発明に係る化合物を含む発光媒体層に、他の公知の有機発光媒体を含む発光媒体層を積層してもよい。

【0098】次に、正孔注入・輸送層は、発光媒体層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電圧で正孔を発光媒体層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば10<sup>4</sup>〜10<sup>6</sup>V/cmの電界印加時に、少なくとも10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。このような材料としては、従来、光導電材料において正孔の電荷輸送材料として用いられていたものや、有機E<sup>1</sup>素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択し

【0079】  
【化38】



【0080】(式中、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は、それぞれ水素原子、シアノ基、カルボキシル基、置換若しくは無置換のアリール基、アルシル基、エステル基又は置換若しくは無置換の複素環基を表し、これらは同一であっても異なってもよい。R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、それぞれアルキル基又はアリール基を表し、R<sup>26</sup>及びR<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>とR<sup>29</sup>及びR<sup>30</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。)で表されるクマリン化合物であっても同様の効果を発揮する。

【0081】本発明においては、これらの(C)成分の蛍光性化合物は、一価用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明においては、有機発光媒体層における前記(A)成分の電子輸送性化合物、(B)成分のアントラセン誘導体との含有割合は、質量比が1:99〜99:1の範囲で、使用する化合物の種類などに応じて適宜選定するのが有利である。中でも(A)成分と(B)成分の好ましい割合は1:9〜9:1の範囲であり、特に9:1〜1:1の範囲が好適である。この範囲で特に長寿命が得られる。また、必要に応じて加える(C)成分の蛍光性化合物の割合合は、(A)成分と(B)成分の合計と(C)成分の質量比が、100:1〜1:10、好ましくは100:2〜1:1の範囲で使用する。

【0082】この有機発光媒体層の厚さとしては、5〜200nmの範囲が好ましく、特に素子の印加電圧を非常に低くすることから、10〜40nmの範囲が好適である。このように、(A)成分と(B)成分を組み合わせて有機発光媒体層に用いることにより、有機発光媒体層がより非晶質となって、結晶化が抑制され、安定性が向上し、耐熱性に優れたものになる。(B)成分の化合物としては、ガラス転移点が110℃以上のものが好ましい。このようなガラス転移点を有する化合物を混合することにより、有機発光媒体層のガラス転移点を110℃以上にすることができ、85℃、500時間以上の保存耐熱性を得ることが可能となる。さらに、(A)成分と(B)成分の配合比率を調整することにより、発光色の色度や発光スペクトルのピーク波長を制御できる。すなわち、(A)成分の割合を増やすと、発光スペクトルのピークは長波長に移動し、色度座標のx座標は増加する。これは(A)成分に関する発光帯のスペクトルビ

で用いることができる。

【0099】そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm〜5μmである。

【0100】次に、電子注入層は、発光媒体層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着耐性を得ることができ、陰極又は電子注入層との付着がよい材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8〜ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシキノリン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシキノリド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0101】次に、本発明の有機E<sup>1</sup>素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光媒体層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機E<sup>1</sup>素子を作製することもできる。

【0102】以下、透光性基板上に、陽極/正孔注入層/発光媒体層/電子注入層/陰極が順次設けられた構成の有機E<sup>1</sup>素子の作製例について説明する。まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる陽極を1μm以下、好ましくは10〜200nmの範囲の膜厚となるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設け、正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合効率により異なるが、一般に蒸着温度50〜450℃、真空度10<sup>-1</sup>〜10<sup>-2</sup>torr、蒸着速度0.01〜0.50nm/秒、基板温度-50〜300℃、膜厚5nm〜5μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

【0103】次に、この正孔注入層上に発光媒体層を設ける。この発光媒体層の形成も、本発明に係る有機発光媒体を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により、有機発光媒体を得膜化することができ、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光媒体層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物